

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-087339

(43)Date of publication of application : 12.04.1991

(51)Int.Cl.

C22C 45/00

(21)Application number : 01-223081

(71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI  
YOSHIDA KOGYO KK <YKK>

(22)Date of filing : 31.08.1989

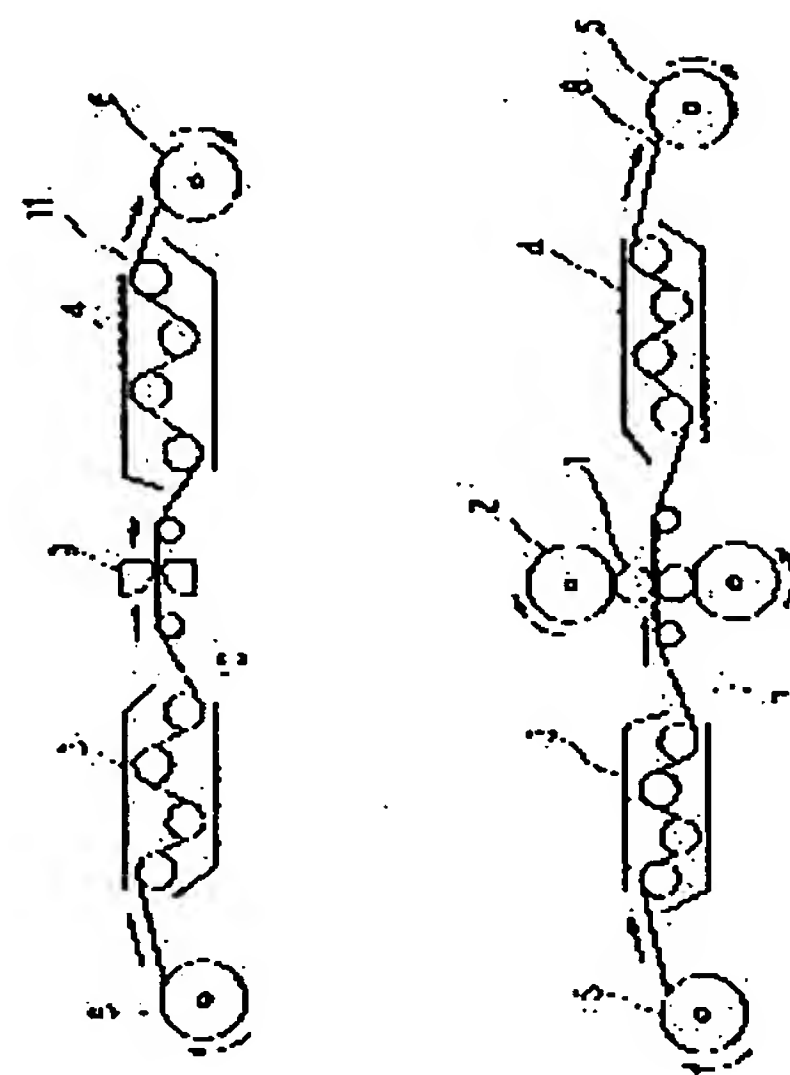
(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI  
INOUE AKIHISA  
ODERA KATSUMASA  
KITA KAZUHIKO

## (54) MAGNESIUM-BASE ALLOY FOIL OR MAGNESIUM-BASE ALLOY FINE WIRE AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the foil material or fine wire excellent in strength and corrosion resistance, having smooth surface and having uniform thickness and wire diameter by subjecting an amorphous alloy in which Mg is regulated as a base and contg. rare earth metals and other specified metals to rolling or wire drawing in a specified temp. range.

CONSTITUTION: A ribbon 7 or a wire 10 of amorphous shape expressed by a general formula  $M_g a M_b X_c$  (where M denotes one or more kinds among Al, Si, Ca, Cu, Ni, Sn and Zn and X denotes one or more kinds among rare earth metals such as Y, La, Ce, Sm, Nd and misch metal as well as, by atom%,  $40 \leq a \leq 90$ ,  $4 \leq b \leq 35$  and  $4 \leq c \leq 25$  are regulated) and manufactured by rapid solidification is heated to a glass transition temp. range, a supercooling liquid range or a range of crystallization starting temp.  $\pm 100^\circ$  K, is subjected to rolling by a work roll 1 or wire drawing by a die 9 and is thereafter cooled 4. Thin foil 8 or a fine wire 11 contg. 50vol.% amorphous phase, excellent in strength and corrosion resistance and having uniform thickness and wire diameter can be manufactured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-87339

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 22 C 45/00

識別記号 庁内整理番号  
7518-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)4月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 マグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線及びその製造方法

⑰ 特 願 平1-223081

⑱ 出 願 平1(1989)8月31日

⑲ 発 明 者	増 本 健	宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22
⑲ 発 明 者	井 上 明 久	宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅11-806
⑲ 発 明 者	大 寺 克 昌	富山県黒部市犬山203-7
⑲ 発 明 者	喜 多 和 彦	宮城県仙台市太白区八木山南1丁目9-7
⑳ 出 願 人	増 本 健	宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22
㉑ 出 願 人	吉田工業株式会社	東京都千代田区神田和泉町1番地
㉒ 代 理 人	弁理士 小松 秀岳	外2名

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

マグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線及びその製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

##### (1) 急冷凝固法によって得られる

一般式: Mg, M, X

[ただし、M: Al, Si, Ca, Cu, Ni, Sn, Znから選ばれる一種もしくは二種以上の元素、

X: Y, La, Ce, Sm, Nd, Mm (ミッシュメタル) から選ばれる一種もしくは二種以上の元素、

a, b, c は原子パーセントで、

$40 \leq a \leq 90$

$4 \leq b \leq 85$

$4 \leq c \leq 25$

で示される組成を有する材料から得られ、表面が平滑で、しかも肉厚又は線径が小さくてそれらの分布が均一であり、少なくとも体積

率で50%のアモルファス相を含む強度、耐食性に優れたマグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線。

##### (2) 急冷凝固法によって得られる

一般式: Mg, M, X,

[ただし、M: Al, Si, Ca, Cu, Ni, Sn, Znから選ばれる一種もしくは二種以上の元素、

X: Y, La, Ce, Sm, Nd, Mm (ミッシュメタル) から選ばれる一種もしくは二種以上の元素、

a, b, c は原子パーセントで、

$40 \leq a \leq 90$

$4 \leq b \leq 85$

$4 \leq c \leq 25$

で示される組成を有するアモルファス素材をアモルファス合金に特有のガラス遷移温度領域、過冷却液体領域又は結晶化開始温度 $\pm 100$  Kの温度領域において圧延又は線引き加工することを特徴とする請求項(1)記載の

マグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は強度及び耐食性に優れ、表面が平滑で、しかも肉厚又は線径分布が均一な合金箔又は合金細線およびその製造方法に関するものである。

#### 〔従来技術〕

本発明者等は既に新規なアモルファス合金として、Mgをベースにした幅広い組成範囲の合金を発明し、特許出願を行った。(特願平 - 参照) この合金は優れた比強度(強度/合金密度)、耐食性、高温安定性および加工性を示す材料として、車輛用構造部材、化学機器用耐食材料、耐食あるいは耐摩耗性コーティング材料等幅広い分野への応用研究が進められている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

従来のアモルファス合金は、液体急冷法、液

中紡糸法、ガスアトマイズ法、物理的又は化学的気相蒸着法等によって、リボン、ワイヤー、粉末、コーティング膜として得られる。特に液体急冷法、液中紡糸法によってはアモルファスリボンは肉厚が $10\mu\text{m}$ 以下のものを得ること及びアモルワイヤーは線径が $50\mu\text{m}$ 以下のものを得ることは困難である。加えて、これらの素材は肉厚分布または線径が不均一で表面粗度も粗く、極薄または極細で、しかも平滑な表面及び肉厚分布または線径の均一性を必要とする応用分野にはそのままでは利用できない。しかも、これらの素材は硬度及び強度が高く、上記欠点を改善するための通常の圧延または線引きなどの加工が容易でないのが現状である。

本発明は上記に鑑み、アモルファス合金リボン又はワイヤーの特性を実質的に維持したまま、又は強度を維持したまま表面が平滑でしかも肉厚分布または線径が均一なマグネシウム基アモルファス合金箔または合金細線を提供するものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明は急冷凝固法によって得られる一般式:  $\text{Mg} \cdot \text{M} \cdot \text{X}$ 、

〔ただし、M: Al、Si、Ca、Cu、Ni、Sn、Znから選ばれる一種もしくは二種以上の元素、

X: Y、La、Ce、Sm、Nd、Mm(ミッシュメタル)から選ばれる一種もしくは二種以上の元素、

a、b、cは原子パーセントで、

$$40 \leq a \leq 90$$

$$4 \leq b \leq 35$$

$$4 \leq c \leq 25$$

で示される組成を有する材料から得られ、表面が平滑で、しかも肉厚又は線径が小さくてそれらの分布が均一であり、少なくとも体積率で50%のアモルファス相を含む強度、耐食性に優れたマグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線および上記一般式で示される組成を有するアモルファス素材を、アモルファス合金に特

有のガラス遷移温度領域、過冷却液体領域又は結晶化開始温度 $\pm 100^\circ\text{K}$ の温度領域において圧延又は線引き加工することを特徴とする前記マグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線の製造方法である。

急冷凝固法によって、例えば特願平 - 号に示されたMg-Ni-Ce系に代表される各種マグネシウム合金の幅 $1\sim 300\mu\text{m}$ 、厚さ $5\sim 500\mu\text{m}$ のアモルファス合金リボンまたは直径 $0.01\sim 1\text{mm}$ のアモルファス合金ワイヤーを得ることができる。しかしながら、肉厚が $10\mu\text{m}$ 以下又は線径が $50\mu\text{m}$ 以下の高品質の合金箔又は合金細線を製造することは困難であり、このような材料を製造しようとする、部分的に肉厚または線径が不均一であったり、時には孔などの欠陥が生じたりして、高品質のリボン又はワイヤーを安定的にしかも連続して製造することは困難である。高品質のリボン又はワイヤーを安定的にしかも連続して製造するには、リボンでは肉厚 $15\sim 100\mu\text{m}$ 、ワイヤーでは直径 $80$

～150  $\mu\text{m}$  の範囲が望ましい。

これらのアモルファス合金は、前記一般式の範囲内の合金組成によって種々のガラス遷移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_x$ ) を示し、 $T_x - T_g$  の温度域では固相でありながら過冷却液体としての特性を示し、低応力下で容易に大きな塑性変形を示し、大きなものでは単純引張り (単軸応力負荷) で 500% に達するものもある。又、結晶化温度近傍 ( $T_x \pm 100^\circ\text{K}$ ) では超塑性現象を示し、やはり低応力下で大きな塑性変形を示す。これらの特性を利用することによって、すなわち圧延または線引きの加工温度をガラス遷移温度領域、過冷却液体領域又は結晶化温度近傍に選ぶことによって、容易に圧延または線引き加工が可能であり、少なくとも体積率で50%のアモルファス相を含む、肉厚が10  $\mu\text{m}$  以下又は線径が50  $\mu\text{m}$  以下のマグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線を得ることができる。ここでいう結晶化温度 ( $T_x$ ) とは、常圧下でアモルファス材料を昇温速度  $40^\circ\text{K}/\text{分}$

りでなく、被加工材のアモルファス特性をそのまま維持し、優れた強度及び耐食性を示すことである。さらに合金組成によっては10～20%の強度向上、5～20%の延性向上を示すものもある。

アモルファス材料の結晶化過程は、材料温度とその保持時間の兼ね合いによって進行し、材料温度が結晶化温度 ( $T_x$ ) より低温側にある場合は、結晶化温度 ( $T_x$ ) に近いほど短時間で結晶化し、結晶化温度 ( $T_x$ ) より高温側にある場合は、結晶化温度 ( $T_x$ ) から遠いほど短時間で結晶化する。本発明における前記合金組成を有するアモルファスリボン又はワイヤーを圧延又は線引き加工することによって、少なくとも50% (体積率) のアモルファス相からなる合金箔又は合金細線を得るためには、加工温度を結晶化温度 ( $T_x$ )  $\pm 100^\circ\text{K}$ 、好ましくは結晶化温度 ( $T_x$ )  $\pm 30^\circ\text{K}$ 、更に好ましくは結晶化温度 ( $T_x$ )  $- 30^\circ\text{K}$  とし、昇温、加工、冷却の全工程を含めて150sec以内に加工を完了す

で加熱した示差走査熱曲線における最初の発熱ピークの開始温度 ( $K$ ) であり、ガラス遷移温度 ( $T_g$ ) とは、結晶化温度 ( $T_x$ ) の低温側近傍で生じる吸熱ピークの開始温度 ( $K$ ) である。

一般にアモルファス合金は多軸応力下で常温でも大きな塑性変形を示すことが知られているが、本発明の方法の利点は、低応力下でしかも50%以上の高い圧下率 (断面減少率) で加工ができ、さらに、常温では圧延又は線引き加工が困難な比較的脆い材料も容易に加工が可能という点にある。すなわち、通常の液体急冷法によって得られる上記範囲の合金組成からなる肉厚15～100  $\mu\text{m}$  程度のリボン、線径80～150  $\mu\text{m}$  程度のワイヤーを1段または2段の圧延又は線引き加工することによって、肉厚が10  $\mu\text{m}$  以下又は線径が50  $\mu\text{m}$  以下の連続した箔又は細線を容易に得ることができる。

かかる製造法によって得られる箔又は細線は、表面が滑らかで肉厚又は線径が均一であるばかり

ることが好ましい。

しかしながら、本発明の請求項に示す一般式の組成を有するアモルファス材料は、その大部分が幅広い過冷却液体領域 ( $T_x - T_g$ ) を示し、この領域内においては結晶化時間は大きく遅延され、加工温度および加工時間の許容範囲を広く採ることができる。

すなわち、本発明の合金組成を有するMg基アモルファス材料は20～50 $^\circ\text{K}$ の範囲の過冷却液体領域 ( $T_x - T_g$ ) を示し、圧延又は線引き加工温度をこの温度領域とし、加工時間を800sec以内にすることによっても、少なくとも50% (体積率) のアモルファス相からなる合金箔又は合金細線が得られる。この加工時間は必ずしも一義的なものではなく、加工温度の採り方によって定まり、本発明範囲内のより低い加工温度を採ることにより、さらに延長することが可能である。

前述の如く、アモルファス相からなる合金箔又は合金細線を得るためには、昇温、加工、冷



却の全加工工程を150sec又は600secの時間内に完了することが望ましい。このためには、圧延又は線引き加工の直前に加工温度まで短時間で加熱し、加工の直後にアモルファス相が結晶相に分解しない温度 ( $T_x - 200^\circ\text{K}$  以下が望ましい) 迄冷却することが不可欠である。

実際の加工は次に述べる方法によって行われる。第1図の模式図に示す圧延機のワークロール1の直前に、電熱又はその他の熱源によって加熱され、温度制御可能な複数のロールを備えた加熱装置3を配し、巻出し装置5から供給されるアモルファスリボン7と連続的に接触させることにより、所定の加工温度まで加熱し、直ちにワークロール1によって所定の肉厚まで圧延加工する。その後直ちにアモルファス合金箔を、水又はその他の冷却媒体によって冷却される複数のロールからなる冷却装置4と連続的に接触させることにより、所定の温度まで冷却し、巻取装置6によって巻取り、所定のアモルファス合金箔8とする。加熱又は冷却をロールに接

触させて行うことは、被加工材を急速に加熱又は冷却するために有効である。又、電熱ヒーター又は高温気体の対流する加熱箱を用い、その輻射による加熱、高速の高温気体を被加工材に接触させることによる加熱、あるいは水又は高速の低温気体を加工材に接触させることによる冷却によっても可能である。又、加工速度を低速にする場合は特に加熱装置を設けず、ワークロールに加熱装置を内蔵させることにより、被加工材を加熱すると同時に圧延することも可能である。なお、第1図中2はバックアップロールである。

第2図は細線の製造を示す模式図で、図中9は線引きダイス、10はアモルファスワイヤー、11はアモルファス合金細線であり、線引きダイスに加熱手段を内蔵させることもでき、他は第1図と同じである。

なお、上記の加熱装置及び冷却装置内の複数のロールは被加工材の移動速度と同調して回転するロールとし、この回転ロールと被加工材を

連続的に接触させることにより加熱冷却する。

#### 【実施例】

次に実施例によって本発明を詳述する。

第1図の模式図に示す圧延機に表1に示す4種類の合金組成からなるコイル状に巻かれたアモルファスリボン(肉厚 $20\mu\text{m}$ 、幅約 $20\text{mm}$ )を巻出し装置5にセットし、このコイルから巻出されるアモルファスリボン7を、その速度と同調して回転する圧延機のワークロール1(ロール径 $20\text{mm}$ )の直前 $30\text{cm}$ に配した電熱によって温度制御可能な直径 $60\text{mm}$ のロール4本を備えた加熱装置3と連続的に接触させることにより加工温度まで加熱し、毎分 $20\text{m}$ の速度で圧延を行った。その際の加工温度は各アモルファス材料の[結晶化温度( $T_x$ ) -  $30$ ]  $\pm 5^\circ\text{K}$  又は過冷却液体領域の中央の温度 $\pm 5^\circ\text{K}$  とし、ワークロール1の温度はバックアップロール2を加熱することにより加工温度付近まで加熱し、アモルファスリボン7にかかる後方張力は $20\text{kgf}$ とした。また、ワークロール1の直後 $30\text{cm}$ には直径 $60\text{mm}$

の水冷ロール4本を備えた冷却装置4を配し、アモルファス合金箔8と連続的に接触させることにより、室温まで冷却し、巻取り装置6に巻取り、肉厚約 $1\mu\text{m}$ 、幅約 $20\text{mm}$ の連続した箔を得た。得られた箔は、表面が美麗で、幅方向、長さ方向共に $\pm 0.1\mu\text{m}$ 以下の安定した肉厚分布をもっていた。又、この箔のX線回折によるアモルファス性の判定結果と機械的強度の測定結果を表1に示す。その結果、全ての合金組成でアモルファス相を示し、引張り強度は $800\text{MPa}$ 以上であり、機械的性質に非常に優れた材料であることが判る。

表 1

組 成	リボン		箔			
	$T_g$ ( $^\circ\text{K}$ )	$T_x$ ( $^\circ\text{K}$ )		肉 厚 ( $\mu\text{m}$ )	幅 ( $\text{mm}$ )	強 度 ( $\text{Mpa}$ )
$\text{Hf}_{75}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{10}$	448	473	A <sub>100</sub>	7.0	20	728
$\text{Hf}_{80}\text{Cu}_7\text{Si}_2\text{Co}_{10}$	452	470	A <sub>100</sub>	7.0	20	885
$\text{Hf}_{75}\text{Zn}_{15}\text{Ni}_{10}$	427	458	A <sub>100</sub>	7.2	20	715
$\text{Hf}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}$	505	515	A <sub>100</sub>	7.0	21	875

実施例 2

第2図の模式図に示す線引き装置を表2に示す2種類の合金組成からなるコイル状に巻かれたアモルファスワイヤー10(線径約100 $\mu$ m)を巻出し装置5にセットし、このコイルから巻出されるアモルファスワイヤー10を線引き装置の線引きダイス9の直前30cmに配した電熱によって温度制御可能な直径80 $\mu$ mのロール4本を備えた加熱装置3と連続的に接触させることにより加工温度まで加熱し、毎分5mの速度で線引き加工を行った。その際の加工温度は各アモルファス材の[結晶化温度( $T_x$ ) - 30]  $\pm$  5 K又は過冷却液体領域中央の温度 $\pm$  5kとし、線引きダイス9の温度は電熱により加工温度付近まで加熱した。又、線引きダイス9の直後30cmには直径80 $\mu$ mの水冷ロール4本を備えた冷却装置4を配し、アモルファス合金細線11と連続的に接触させることにより、室温まで冷却し、巻取装置6に巻取り、直径約20 $\mu$ mのアモルファス合金細線とした。得られた合金細線は表面が美麗で、長さ方向に $\pm$  0.1 $\mu$ m以内の線径分布を持って

いた。この細線のX線回折によるアモルファス性の判定結果と機械的強度の測定結果を表2に示す。その結果、いずれのものもアモルファス相を示し、引張り強度は600MPa以上と機械的性質に優れた材料であることが判る。

表 2

組 成	ワイヤー		細線		
	$T_g$ (°K)	$T_x$ (°K)	線 径 ( $\mu$ m)	強 度 (Kpa)	
$Hg_{70}Ni_{20}Cu_{10}$	485	515	20	850	
$Hg_{50}Ni_{30}Si_{10}Mn_{10}$	548	565	20	615	

## [発明の効果]

本発明のアモルファス合金箔は非常に薄く、表面が美麗で肉厚の均一な強度、硬度及び耐食性に優れた合金箔であり、食品、化学分野の耐食特性を要するラミネート材として、あるいは磁気記録用のメタルテープ基材として、あるいは精密機器用のろう接材等として有用である。又、本発明のアモルファス合金細線は強度、耐

食性に優れた極細の合金細線であり、コンクリート、金属、樹脂などの複合材料のフィラー素材として有用である。

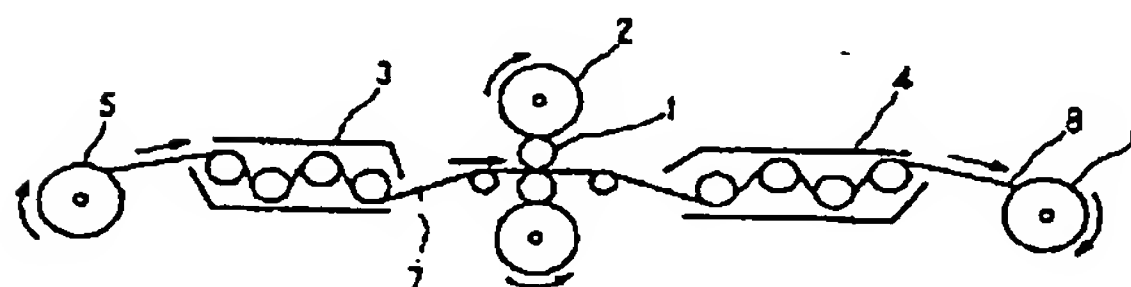
そして、本発明の製造方法によれば、かかる優れた材料を均一に製造することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

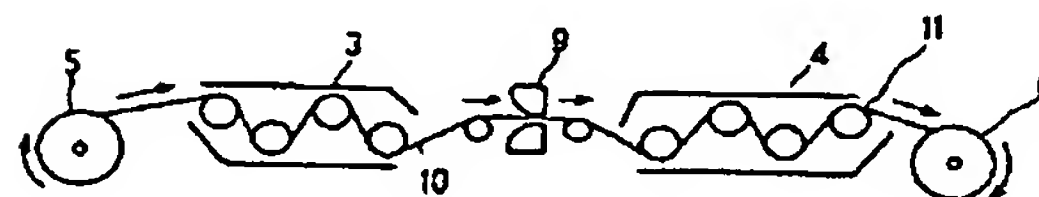
第1図は本発明におけるアモルファス合金箔製造の模式図、第2図は同じくアモルファス合金細線製造の模式図を示す。

- 1…ワークロール、 2…バックアップロール、  
3…加熱装置、 4…冷却装置、 5…巻出し装置、  
6…巻取り装置、 7…アモルファスリボン、  
8…アモルファス合金箔、 9…線引きダイス、  
10…アモルファスワイヤー、  
11…アモルファス合金細線。

オ 1 図



オ 2 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第4区分  
 【発行日】平成6年(1994)3月15日

【公開番号】特開平3-87339  
 【公開日】平成3年(1991)4月12日  
 【年通号数】公開特許公報3-874  
 【出願番号】特願平1-223081  
 【国際特許分類第5版】

C22C 45/00 7325-4K

# 手続補正書

平成5年6月21日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第223081号
2. 発明の名称 マグネシウム基合金箔又はマグネシウム基合金細線及びその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 増 本 健  
 名 称 ( 682 ) 古田工業株式会社

4. 代 理 人 〒 107 ( 電話 3586-8854 )

住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号  
 赤坂オフィスハイツ  
 氏 名 ( 7899 ) 弁理士 小 松 秀 岳  
 住 所 同 所  
 氏 名 ( 8929 ) 弁理士 旭 宏  
 住 所 同 所  
 氏 名 ( 9470 ) 弁理士 加々美 紀 雄

5. 補正の対象 明細書

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁下から第2行、第6頁第2行、第7頁第9行、同頁末行、第8頁第2行、同頁第4行、第9頁下から第4行、同頁下から第3行、同頁下から第2行、第10頁第9行、第11頁第5行、第13頁下から第6行、同頁下から第5行、第14頁の表1中見出しの2ヶ所、第15頁第11行、第16頁の表2中見出しの2ヶ所の「  
 ・ K」を「K」と訂正する。

(2) 第3頁第12~13行の「(特願平 - 参照)」を「(特願平 1-177974号参照)」と訂正する。

(3) 第15頁第12行の「k」を「K」と訂正する。